

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-272954

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/028  
H01G 9/00

(21)Application number : 2002-076317

(71)Applicant : NEC TOKIN CORP

(22)Date of filing : 19.03.2002

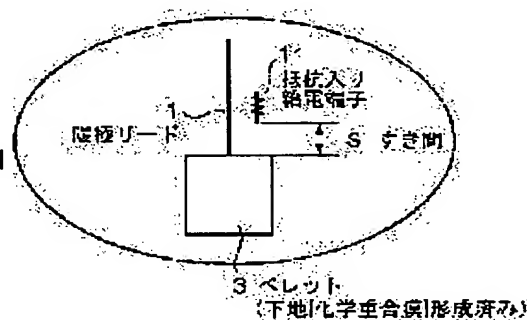
(72)Inventor : YOSHIDA KATSUHIRO

## (54) METHOD OF MANUFACTURING SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the quality of a solid electrolyte which is used for a solid electrolytic capacitor and formed of an electrolytic polymer film so as to improve the solid electrolytic capacitor in ESR characteristics.

SOLUTION: When an electrolytic polymer film as a second solid electrolyte is formed on the surface of a first solid electrolytic layer formed of a conductive polymer of an inorganic semiconductor film or a chemical polymer film, a feeding terminal having a prescribed resistance or a part of a feeding wiring circuit anode with a prescribed resistance is arranged apart from the first solid electrolytic layer to feed an electric power, so that the surface (dielectric layer, inorganic semiconductor film, chemical polymer film or the like) of the pellet is hardly damaged by the feeding terminal because the feeding terminal is hardly brought into contact with the pellet. Integrating currents become nearly equal to each other in amount through the pellets, and the electrolytic polymer films are uniformly formed through the pellets, so that the solid electrolytic capacitors which each have a low ESR, uniform and stable qualities, and is superior in productivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-272954

(P2003-272954A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/028  
9/00

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02  
9/24

テ-マコ-ト (参考)

3 3 1 H  
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76317(P2002-76317)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000134257

NEC トーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 吉田 勝洋

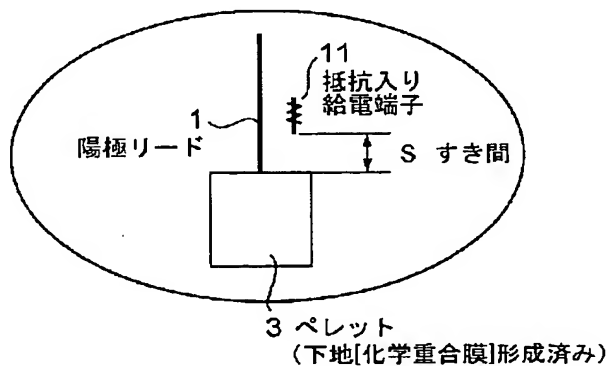
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体電解コンデンサの電解重合膜からなる固体電解質の品質を改善し、固体電解コンデンサの ESR 特性を向上する。

【解決手段】 無機半導体膜または化学重合膜の導電性高分子膜からなる第1の固体電解質層の表面に第2の固体電解質である電解重合膜を形成するに際し、所定の抵抗を有する給電端子或いは前記給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に所定の抵抗を用いて第1の固体電解質層に離間し配置して給電を行うことにより、給電端子がペレットと非接触のためペレット表面 (誘電体層、無機半導体膜、化学重合膜など) に損傷がない。また、各ペレット間の積算電流量はほぼ均一となり、ペレット間の電解重合膜の形成は均一となり、固体電解コンデンサの ESR およびバラツキを小さく品質が安定し生産性に優れた固体電解コンデンサが製造できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁作用金属粉末の焼結体を多孔質陽極体とし、この表面に誘電体層、無機半導体膜または化学重合膜の導電性高分子からなる第1の固体電解質層、電解重合膜の導電性高分子膜からなる第2の固体電解質層、陰極層を順次形成し、次いで前記多孔質陽極体および陰極層に外部端子を接続した後、樹脂外装して製造する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記電解重合膜を形成する給電を、所定の抵抗を有する給電端子を前記第1の固体電解質層に離間し配置して行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 前記電解重合膜を形成する給電を、前記給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に所定の抵抗を用いて行うことを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 前記給電端子及び給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に用いた抵抗の値が、 $10\Omega \sim 1000\Omega$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 複数の前記多孔質陽極体を第1のホルダーに接続し、複数の前記所定の抵抗を有する給電端子を導電性を有する第2のホルダーに接続し形成して、前記接続した給電端子を前記接続した多孔質陽極体の第1の固体電解質層にそれぞれ離間し配置して、前記第2のホルダーの単位毎に前記電解重合膜を形成する給電を行うことを特徴とする請求項1または請求項3に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 複数の前記多孔質陽極体を第1のホルダーに接続し、数個の給電端子を導電性を有する第3のホルダーに接続すると共に、前記第3のホルダー毎に1つの所定の抵抗を接続し形成して、前記接続した給電端子を前記接続した多孔質陽極体の第1の固体電解質層にそれぞれ離間し配置して、前記第3のホルダー単位毎に前記接続した抵抗を介して前記電解重合膜を形成する給電を行うことを特徴とする請求項1または請求項3に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関し、特に固体電解質としての導電性高分子の電解重合膜を形成する固体電解コンデンサの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。

①多孔質陽極体の形成工程；まず、Ta等の弁作用金属粉末に成形性を高めるためのバインダを混合し、プレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード（Ta等の弁作用金属金属を使用）を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体

を $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の高温で、 $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の高真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の多孔質陽極体を得る。以降、この陽極体に種々の処理を施したものをペレットと称する。

【0003】②誘電体層の形成；次に、前述の多孔質陽極体の表面に、陽極酸化と呼ばれる手法により誘電体層としての酸化物質層を形成する。陽極酸化は多孔質陽極体と通電のための対向電極を電解質溶液中に浸漬し、多孔質陽極体をアノード、対向電極をカソードとして通電することにより多孔質陽極体表面に酸化物質層を形成する。このときの多孔質陽極体一対向電極間の電位差を化成電圧と呼んでいるが、この化成電圧を制御することにより酸化物質層の厚みが制御される。

【0004】③固体電解質層の形成工程（無機半導体膜又は化学重合膜の形成）及び④固体電解質層の形成工程（電解重合膜の形成）；次に前述の誘電体層（酸化物質）の表面に陽極体金属に対応する対向電極面としての導電性物質膜を形成し、コンデンサとしての基本構造が得られる。この導電性物質膜は固体電解質層と呼ばれる硝酸マンガンを熱分解して得られる二酸化マンガン層が一般的に使用されているが、最近はポリピロール等の導電性有機高分子を化学重合により化学重合膜を形成し、次にその表面に電解重合により電解重合膜を形成したものも使用されるようになった。

【0005】この導電性高分子は二酸化マンガンよりも抵抗が小さいためコンデンサの等価直列抵抗（ESR）を小さくでき、また、熱に対する絶縁化反応がはやいため素子が発煙・発火しにくい等の長所を有する。

【0006】導電性高分子膜の形成手段としては大別して薬品による化学反応のみにより形成する化学重合と、外部から電極を近接または接触させて電気化学的に形成する電解重合の2種類がある。但し、電解重合では電気的に絶縁性である誘電体層上には重合膜の形成はできないために電解重合適用時には、事前に無機半導体膜の二酸化マンガン層や導電性高分子膜の化学重合膜等の導電層を誘電体層上に下地として形成しておく必要がある。更に電解重合時には通電のための給電端子を重合膜形成部分に接近又は接触させる必要がある。

【0007】このように電解重合は化学重合よりも工程が複雑になる面があるが、生成される重合膜が低抵抗であり、また、短時間で層を厚く形成できる等の長所を持つため導電性高分子膜の形成の有力な手法の一つとして用いられている。

【0008】⑤再化成工程；次に、前述で形成された固体電解質層を形成したペレットに対して前述の陽極酸化で用いた手法とほぼ同様な方法により、リン酸溶液等の化成液中で再度電圧印加を行う。

【0009】このとき印加する電圧は先の陽極酸化時に印加した値以下にする。この工程は再化成と呼ばれ、この再化成を施すことにより固体電解質層形成時に機械的

・化学的ストレスで発生した軽度の欠陥が修復され、コンデンサとしての品質がより安定化する。

【0010】⑥陰極層の形成工程；次に、再化成を実施したペレット上にグラファイトペースト、銀ペーストのような導電性物質膜の陰極層を形成する。陰極層は固体電解質層と実装用の外部端子（陰極）を接続させ、接続抵抗の減少、コンデンサの外装時・実装時のストレス緩和等の作用を併せ持つ。

【0011】⑦外部端子・外装工程；最後に、陰極形成後の素子に実装のための金属製の外部端子を溶接・接着等で付加し、さらに耐湿性向上、ハンドリング性向上等を目的として、エポキシ樹脂等で外装し固体電解コンデンサが得られる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】電解重合実施時には給電するための給電端子が必要となり、この給電端子は電気化学的な反応性が小さいことが要求されるため、通常は白金、SUS等の金属材料が使用される。しかし、それらは通常硬質材料であるため、電解重合実施時にペレットに接触すると容易に誘電体層や下地導電体層（化学重合膜等）が破壊される。

【0013】破壊されると、次工程の再化成で破壊箇所から大電流が流れその周囲の導電性高分子が絶縁化されてしまう。その結果、導電性高分子膜は全体的に高抵抗化しコンデンサのESR特性を劣化させる。この不具合を避けるためには給電端子をペレットに接触させないことが最も有効であるが、給電端子がペレットから離れすぎると、給電端子から伸びる電解重合膜（以降、電解重合リード部と称す）がペレットまで届かなくなり、ペレット上の電解重合膜の形成ができなくなる。このため、このペレットと給電端子間の距離（隙間）は0.1mm以下の精度で制御する必要がある。この距離制御の精度はペレットを一個ずつ処理していく場合は比較的容易である。

【0014】しかし、図8(a)～図8(d)に示すように同時に多数のペレットを処理する場合は非常に困難となる。即ち、図8には従来における固体電解コンデンサの製造方法の電解重合膜の成形を説明する概略図であり、前述の①多孔質陽極体を得た後、②誘電体層の形成工程～⑥陰極層の形成工程までの準備作業として、同時に多数のペレット3を処理するために、図8(b)に示すように多孔質陽極体のペレット3を第1の矩形状ホルダー4（例えば、アルミ、チタン等）に所定の間隔に吊持状態で溶接接合して②誘電体層の形成工程～⑥陰極層の形成工程まで行い、この形成工程内の③固体電解質層の形成工程（無機半導体膜又は化学重合膜を形成後）、④電解重合膜の形成では図8(a)に示すように給電端子20を第4の矩形状ホルダー21（例えば、アルミなど導電性の高い金属板）に所定の間隔に溶接などで接合して、図8(c)のペレット3を拡大した図9に示すように給電端

子20をペレット3とに隙間Sを設けて近設し、図8(d)に示す対向電極13（陰極側）と第1の矩形状ホルダー4（陽極側）との間に配接したDC電源25にて給電するが、電解重合膜9を形成する場合は非常に困難となる。

【0015】この困難となる理由は、ペレット3からの陽極リード1が曲がりやすいこと、給電端子20の長さを均一にし難いこと等の理由により、隙間Sが各々のペレット3に対して異なってくるからである。工業的には図8に示したような第4の矩形状ホルダー4に吊持状態で多数のペレット3を一度に処理する方式でなければ非常に作業効率が悪く、実用的でないため、図8(d)に示すように電解重合膜9の形成不良をある程度許容して図8の示すようなペレット3を多数同時処理を行っている。また、ペレット3に下地として形成された化学重合膜も各ペレットで形成が完全に均一ではないため、例えば、図8のペレット3と給電端子20間の距離を全ペレットに対して同一に出来たとしても、電解重合膜23には形成過多品23a及び形成不足品23b或いは未形成品などのバラツキが多く発生してしまう。

【0016】このバラツキが生じる理由は、電解重合用の給電端子とペレットの間の距離が一定でないこと、及びペレットに下地として形成された化学重合膜の状態が各ペレットで異なることである。まず給電端子－ペレット間のバラツキは電解重合リード部がペレットに到達するまでの時間を不均一にする。前述にべた電解重合リード部がペレットに接触した時点からペレットへの電解重合膜の形成が開始されるため、電解重合時間を一定にすると、リード部が早く接触したペレットの電解重合膜は厚く形成され（形成過多品23a）、接触が遅れたペレットでは薄い（形成不足品23b）、または未形成状態となる。次に、下地の化学重合膜の形成バラツキであるが、これは電解重合リード部がペレットに接触した後の電解重合膜の形成速度を左右する。即ち、下地の伝導度が高く、被覆面積が大きい方が速やかに電解重合膜が形成される。この場合も、電解重合時間を一定にすると各ペレットの重合層の形成状態にバラツキが生じる。上記のいずれの場合も、各ペレットの電解重合膜の形成状態をモニターしながら重合を行えば形成を均一にできるが、そのような方法は煩雑であり量産用の製造方法としては使用できない。

【0017】このように電解重合は良質な重合膜が得られる手法として有力であるが、給電時にペレットを損傷しやすい、または給電方式が複雑化するという点が障害となり量産方式として採用しにくい面を有していた。

【0018】前述した給電端子20とペレット3とに隙間Sを設けて処理する方法（非接触にて処理する方法）に対し、接触面を有する給電端子22とペレット3とを接触して処理する方法には、例えば、特開平05-283289号公報が開示されており、図12に示すように

ベレット3上に導電性高分子の電解重合膜24を電解重合する際にベレットのキズ防止のためにベレットに接触させるステンレスや白金製給電端子22の接触面22aの構造をU字状または球状にする技術が開示されているが、給電端子22が硬質のためにベレットのキズ発生は完全に防止できない問題があった。

【0019】また、この問題を解決すべく、例えば、特開2001-102257号には、図13に示すように電解重合膜9を形成するための給電端子に軟質給電端子24（例えば、導電性ゴム）をベレット3に接触させ使用し、給電端子24による誘電体層5や化学重合膜7の損傷を低減し、再化成工程における電解重合膜23の絶縁化を防止する技術が開示されているが、この給電端子24の接触した箇所は電解重合膜23の形成が不十分となり、この箇所が修復しないと特性、品質などに影響する問題があった。

【0020】本発明の目的は、ベレット上に導電性高分子膜を電解重合する給電に関し、電解重合膜の形成を均一して固体電解コンデンサのESR特性およびバラツキを小さくする。且つ給電方式が簡単に量産性に優れた固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために提供する本願第一の発明に係る請求項1、2、3に記載の固体電解コンデンサの製造方法は、弁作用金属粉末の焼結体を多孔質陽極体とし、この表面に誘電体層、無機半導体膜または化学重合膜の導電性高分子からなる第1の固体電解質層、電解重合膜の導電性高分子膜からなる第2の固体電解質層、陰極層を順次形成し、次いで前記多孔質陽極体および陰極層に外部端子を接続した後、樹脂外装して製造する固体電解コンデンサの製造方法において、前記電解重合膜を形成する給電を、所定の抵抗を有する給電端子を前記第1の固体電解質層に離間し配置して行うことを特徴とする。また、前記電解重合膜を形成する給電を、前記給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に所定の抵抗を用いて行うことを特徴とする。並びに、前記給電端子及び給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に用いた抵抗の値が、 $10\Omega \sim 1000\Omega$ であることを特徴とする。

【0022】係る製造方法を採用することにより、電解重合膜を形成する際に、電解重合膜を形成する給電を、所定の抵抗を有する給電端子或いは前記給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に所定の抵抗を用いて前記化学重合膜にして離間し配置して行うことにより、給電端子が接触していないためベレット表面（誘電体層）の損傷がない。また、各ベレット間の積算電流量はほぼ均一となり、ベレット間の電解重合膜の形成は均一となり、固体電解コンデンサのESR（等価直列抵抗）およびバラツキを小さく品質の安定した固体電解コンデンサを製造できる有利な効果を奏する。

【0023】前記課題を解決するために提供する本願第二の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、請求項4記載の固体電解コンデンサの製造方法において、複数の前記多孔質陽極体を第1のホルダーに接続し、複数の前記所定の抵抗を有する給電端子を導電性を有する第2のホルダーに接続し形成して、前記接続した給電端子を前記接続した多孔質陽極体の第1の固体電解質層にそれぞれ離間し配置して、前記第2のホルダーの単位毎に前記電解重合膜を形成する給電を行うことを特徴とする。

【0024】係る製造方法を採用することにより、各ベレット間の積算電流量はほぼ均一となり、ベレット間の電解重合膜の形成は均一となり、給電方式も簡単に量産方式として採用し易く生産効率が向上する。

【0025】前記課題を解決するために提供する本願第三の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、請求項5記載の固体電解コンデンサの製造方法において、複数の前記多孔質陽極体を第1のホルダーに接続し、数個の給電端子を導電性を有する第3のホルダーに接続すると共に、前記第3のホルダー毎に1つの所定の抵抗を接続し形成して、前記接続した給電端子を前記接続した多孔質陽極体の第1の固体電解質層にそれぞれ離間し配置して、前記第3のホルダー単位毎に前記接続した抵抗を介して前記電解重合膜を形成する給電を行うことを特徴とする。

【0026】係る製造方法を採用することにより、第3のホルダー内での数個のベレットの電解重合膜の形成のバラツキは抑制できないが、前述の従来の製造方法よりは許容できるバラツキの抑制が可能であり、給電端子部分の構造が簡易で生産効率が向上する。

【0027】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図1(a)～図1(d)は本発明の第1、第2の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法の電解重合膜の形成を説明する概略図である。図2は本発明の図1(c)の抵抗入り給電端子とベレットとの位置関係の拡大図である。図3は本発明の図1(d)の電解重合膜の形成後のベレットの部分拡大図である。図4は本発明の図1(a)の第2のホルダーに抵抗入り給電端子を接合した拡大図である。図5は本発明の電解重合時間に対する電解重合膜の先端電位と電解重合電流と電解重合電流積算値との相関模式図である。図6は本発明の電解重合膜の形成後の状態図である。図7は本発明の第3の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法の第3のホルダー単位毎に抵抗を介して給電するブロック型抵抗入り給電端子図である。

【0028】①多孔質陽極体の形成工程；多孔質陽極体の形成方法は従来の製造方法と同一である。本発明で使用する弁作用金属のTa粉末は、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、バインダ添加量は5wt%として、プレス成形用の造粒T

a粉末を作成し、プレス工法により陽極リード1を埋設した成型体を作成した。この成型体を10-6 Torr以下の真空中または不活性ガス雰囲気中で1600℃にて30分焼結し、固体電解コンデンサ用の多孔質陽極体2を得た。(以降、この多孔質陽極体およびそれに種々の処理を加えたものをペレット3と呼称する)。

【0029】前述の①多孔質陽極体の形成工程で多孔質陽極体2を得た後、以降の②誘電体層の形成工程～⑥陰極層の形成工程までの準備作業として、同時に多数のペレット3を処理するために、図1(a)に示すように多孔質陽極体2のペレット3をアルミ、チタン等などの導電性を有する第1の矩形形状のホルダー4にペレットの大きさに応じ定間隔に吊持状態で溶接などで接合して、このホルダー4を所望の間隔にバッチ治具(図示省略)にセットしておく。

【0030】②誘電体層の形成工程；前述の多孔質陽極体2の多数のペレット3が第1の矩形形状のホルダー4に吊持状態で接合されセットされたバッチ治具を用いて、誘電体層5(例えばTa2O5層)の形成は、①の多孔質陽極体の表面・多孔質内部に誘電体層5を形成するため従来で述べた製造方法と同じように陽極酸化により誘電体層5を形成する。この時、化成電圧を18V、化成液を0.6%リン酸水溶液とした。

【0031】③固体電解質層の形成工程；(化学重合膜の形成)  
化学重合膜7の導電性高分子からなる第1の固体電解質層8の形成は従来の製造方法と同様に、前述の②誘電体層5の形成後、図1(b)の形態で図3に示すようにペレット3の誘電体層5の上に無機半導体膜6または化学重合膜7の導電性高分子からなる第1の固体電解質層8を形成する。まず化学重合によりペレット3に導電性高分子からなる化学重合膜7を形成し、この膜は次の電解重合用の下地となる。この時、酸化剤溶液として60%ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(Fe・DBS)メタノール溶液を使用し、それにペレットを5分浸漬した後、乾燥させた。次いで、重合液としてピロールを5%溶解させた水溶液を使用し、それにペレット3を20分浸漬した後、乾燥させた。次いで、メタノールでペレット3を洗浄することにより残留未反応物、および導電性に寄与しない副生成物等を除去して化学重合膜7を形成し、電解重合実施用のペレット3(図1(b)のペレット付きホルダー参照)を得る。

【0032】④固体電解質層の形成工程；(電解重合膜の形成)  
前述の第1の矩形形状のホルダー4に定間隔に複数のペレット3が接続された形態で、第2の固体電解質層の電解重合膜9の形成方法は、前述の③で形成した化学重合膜7の形成済みのペレット3を電解重合用溶液16に図1(b)に示すように浸漬し、図1(a)及び拡大した図4に示すように導電性を有する第2の矩形形状のホルダー10

(例えば、ステンレスやアルミ等)に定間隔に接合された複数の抵抗入り給電端子11にそれぞれに20Ωの抵抗を持たせる。この抵抗値の範囲は10Ω～1000Ωが好ましく、10Ω未満では重合の制御が困難となり電解重合膜形成のバラツキが大となり、1000Ωを越えると重合電圧が高圧化してペレットへの特性的な悪影響(例えば、LC特性の劣化など)はもとより作業での安全性も問題となる。この抵抗入り給電端子11を化学重合膜7の導電性高分子からなる第1の固体電解質層8が形成されたペレット上部に0.1mm以下の隙間Sで図1(c)及び拡大した図2に示すように第1の固体電解質層8にそれぞれ離間し配置して、図1(d)に示す対向電極13(一極)と第1の矩形形状のホルダー4(+極)との間に配接した定電流DC電源17にて給電する。この給電は給電端子11を介して1ペレット当たり5mAの電流となるように電源電流を設定して行う(例えば、1度に10pに対して電解重合を行う場合、通電量の設定は50mAとなる)。給電端子11に抵抗12を組み込む方法としては、例えば、市販のリード端子付き抵抗のリード部分をSUS等の耐酸化性の強い材質に替える。この状態で、図1(d)に示すような状態で対向電極13(一極)と抵抗入り給電端子11が複数接続された第2の矩形形状のホルダー10(+極)との間に20分間通電することにより、図1(d)に示すように各ペレットに電解重合膜9を形成する。この結果、ペレットの拡大断面図3及び図6に示すようなペレット1に均一な電解重合膜9の形成が得られる。一方、図11には従来の製造方法でのペレットの電解重合後の状態を示しているような電解重合膜の形成不足(23b)、電解重合膜の形成過剰(23a)とは異なり、本発明の実施の形態の電解重合膜は明らかに形状的にも均一した効果が判明できる。

【0033】⑤再化成工程；前述の④で電解重合膜14を形成したペレット3に対して従来の製造方法と同様に再化成を実施する。この時、再化成用溶液として0.01%リン酸を用い15Vの電圧を20分印加する。

【0034】⑥陰極層の形成工程；次に、陰極層の形成は、前述の④固体電解質層形成(電解重合膜)と⑤再化成を実施した後にペレット上に従来の従来の製造方法と同様にグラファイトペースト、銀ペーストのような導電性物質膜の陰極層を形成する。陰極層は固体電解質層と実装用の外部端子(陰極)を接続させて、接続抵抗の減少、コンデンサの外装時・実装時のストレス緩和等の作用を併せ持つ。

【0035】⑦外部端子形成・外装工程；最後に、前述の⑥陰極形成後のペレットに従来の製造方法と同様に金属製の外部端子を接着し、更に耐湿性及びハンドリング性向上などのためエポキシ樹脂等で外装を行い、タンタル固体電解コンデンサを得る。

【0036】本発明では評価特性として、電解重合膜の外観状態を目視する方法を採用した。これは同時に電解



重合を実施した複数のペレットに、明確に電解重合膜が薄い部分や厚い部分または未形成の部分を外観で判定する方法である。

【0037】本発明の電解重合工法と従来の製造方法とで比較したペレットの電解重合した外観状態を本図6及び図11に示す。この従来の図11では電解重合膜23の形成不足23b或いは形成過剰23aが見られ、一方、本発明で製造した図6ではペレットの電解重合膜9の方が明らかに均一に形成されペレット間のバラツキが少ないことが判る。

【0038】本発明の製造方法で均一な電解重合膜が得られる理由を、本発明の相關模式図5と従来の相關模式図10とを比較した図にて説明する。図5は本発明の製造方法を用いて2個のペレットIとペレットIIに同時に抵抗入り給電端子11を介して給電し電解重合を実施したときの、電解重合時間に対する電解重合膜の先端電位(a)と電解重合電流(b)と電解重合電流積算値(c)との相關を示すグラフである。また、図5(d)には電解重合電流の方向と電解重合層の先端電位の位置を表す模式図である。この図に関して基礎的な部分をまず補足説明すると、単位時間当たりの電解重合膜の形成速度は、重合電流に比例する。また、重合電流は重合電位が上がるほど大きくなり、従って重合膜の形成も早くなる。さらに、電解重合膜の形成面積が増えるとその分通電のための面積が増えるため、電流も流れやすくなり、電解重合膜の形成が加速度的に早くなっていく。最終的な電解重合膜の形成量は、通電量の積算値にほぼ比例する。よって、本発明の図5の場合、図5(b)に示すペレットIの重合電流が上がると給電端子の持つ抵抗のため図5(a)に示す重合電位が低下して電解重合膜の形成を遅くし、逆に図5(b)に示すペレットIIの重合電流が下がると図5(a)に示す重合電位が上昇するため電解重合膜の形成が早められる。この動作が電解重合時間の経過に伴い図5(c)に示すように各ペレット間の積算電流量はほぼ均一となって、図6に示すように結果的にペレット間の電解重合膜9の形成は均一となる。

【0039】一方、図10は、図8の図9で示したように給電端子20を介して給電する従来の製造方法を用いて2個のペレットIとペレットIIに同時に電解重合を実施したときの、電解重合時間に対する電解重合膜の先端電位(図10(a))と電解重合電流(図10(b))と電解重合電流積算値(図10(c))との相關を示すグラフであり、また、図10(d)には電解重合電流の方向と電解重合層の先端電位の位置を表す模式図である。この場合は重合電位が各ペレットでほぼ同一になるため(図10(a))、電解重合膜が早く形成した方により多くの電流が流れることになり(図10(b))、図10(c)に示すようにペレットI、ペレットIIの積算電流量に大きな差が生じるため、電解重合膜の形成状態も大きく異なることになり、図11に示すように電解重合形成不足23b、電

解重合膜の形成過剰23aのようなものが発生しバラツキのある電解重合膜23になってしまう。

【0040】次に本発明の第2の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。本発明では、電解重合用の下地として無機半導体膜4である二酸化マンガンをを用いているが、それ以外の動作・効果等は、第1の実施の形態と同様の方法である。①多孔質陽極体の形成～②誘電体層(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層)の形成は、第1の実施の形態と同じである。③固体電解質層の形成(化学重合膜の形成)は、第1の実施の形態と同じであるが、本第3の実施の形態では電解重合用の下地として二酸化マンガンを形成した。二酸化マンガ層は硝酸マンガ50%水溶液にペレットを浸漬し、それを250±50℃の温度で熱処理することにより形成する。④固体電解質層の電解重合膜の形成工程、⑤再化成工程、⑥陰極層の形成工程、⑦外部端子形成・外装工程は、第1の実施の形態と同じである。第1の実施の形態の導電性高分子の化学重合膜7に対し、第2の実施の形態の無機半導体の二酸化マンガ層では導電性に関し多少悪くなるが、電解重合膜の形成状態としては第1の実施の形態と何ら変わらなく均一に形成できる。

【0041】次に本発明の第3の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法について、図7を参照して詳細に説明する。①多孔質陽極体の形成工程～②誘電体層(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層)、③固体電解質層の形成(化学重合膜の形成)は、第1、第2の実施の形態と同じである。④固体電解質層の電解重合膜の形成工程は、用いる電解重合用溶液、通電電流量、通電時間等は第1、第2の実施の形態と同じであるが、本実施の形態では、図7に示すような数個の給電端子を導電性を有する第3の矩形状のホルダー15に定間隔に接続し1ブロックに形成して、第3のホルダーのブロック毎に1つの所定の抵抗12を接続して電気的に共通化し、接続した給電端子を接続した多孔質陽極体2の第1の固体電解質層8にそれぞれ離間し配置して、第3のホルダー15のブロック単位毎に給電して電解重合するブロック型抵抗入り給電端子14を用いて、図7に示すような給電端子は、給電端子の各々に抵抗を持たせる代わりに、複数の給電端子を1ブロックとして各ブロックに対して1つの抵抗12を入れるようにしてブロック単位毎に給電して電解重合を行う。次の⑤再化成工程、⑥陰極層の形成工程、⑦外部端子形成・外装工程は、第1、第2の実施の形態と同じである。本実施の形態の図7のブロック型抵抗入り給電端子14では、1ブロック内での電解重合膜の形成バラツキは抑制できないが、従来の製造方法よりは電解重合膜形成の許容範囲でのバラツキ抑制が図れ、また、給電端子部分の構造が簡単で生産効率向上する長所がある。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では固体電解コンデンサの無機半導体膜または化学重合膜の導電性

高分子膜からなる第1の固体電解質層の表面に電解重合膜を形成するに際し、電解重合膜を形成する給電を、所定の抵抗を有する給電端子或いは給電端子以外の給電配線回路陽極側の一部に所定の抵抗を用いて第1の固体電解質層に離間し配置して行う。また、複数の多孔質陽極体を第1のホルダーに接続し、複数の所定の抵抗を有する給電端子を導電性を有する第2のホルダーに接続し形成して、接続した給電端子を接続した多孔質陽極体の第1の固体電解質層にそれぞれ離間し配置して、第2のホルダーの単位毎に電解重合膜を形成する給電を行うことにより、給電端子が接触していないためペレット表面（誘電体層）の損傷がない。また、各ペレット間の積算電流量はほぼ均一となり、ペレット間の電解重合膜の形成は均一となり、固体電解コンデンサのESR特性およびバラツキも小さく品質の安定化ができ、且つ給電方式も簡単に量産方式として採用し易く生産性に優れた固体電解コンデンサを製造できる有利な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1、第2の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法の電解重合膜の形成を説明する概略図である。

【図2】本発明の図1(c)の抵抗入り給電端子とペレットとの位置関係の拡大図である。

【図3】本発明の図1(d)の電解重合膜の成形後のペレットの部分拡大図である。

【図4】本発明の図1(a)の矩形状のホルダに抵抗入り給電端子を接合した拡大図である。

【図5】本発明の電解重合時間に対する電解重合膜の先端電位と電解重合電流と電解重合電流積算値との相関模式図である。

【図6】本発明の電解重合膜の形成後の状態図である。

【図7】本発明の第3の実施の形態の固体電解コンデンサの製造方法の第3の矩形状のホルダー単位毎に抵抗を介して給電するブロック型抵抗入り給電端子図である。

【図8】従来における固体電解コンデンサの製造方法の電解重合膜の形成を説明する概略図である。

【図9】従来における図8(c)の給電端子とペレットとの位置関係の拡大図である。

【図10】従来における電解重合時間に対する電解重合膜の先端電位と電解重合電流と電解重合電流積算値との相関模式図である。

【図11】従来における電解重合膜の形成後の状態図である。

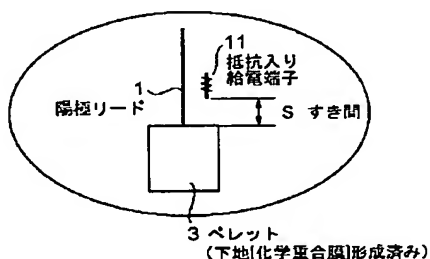
【図12】従来における給電端子の特徴を説明する説明図（特開平05-283289号公報）

【図13】従来における給電端子の特徴を説明する説明図（特開2001-102257号公報）

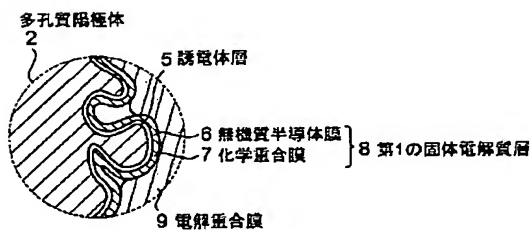
【符号の説明】

- |    |                         |
|----|-------------------------|
| 1  | 陽極リード                   |
| 2  | 多孔質陽極体                  |
| 3  | ペレット                    |
| 4  | 第1の矩形状のホルダー             |
| 5  | 誘電体層                    |
| 6  | 無機半導体層（第1の固体電解質層）       |
| 7  | 化学重合膜（第1の固体電解質層）        |
| 8  | 第1の固体電解質層（無機半導体膜、化学重合膜） |
| 9  | 第2の固体電解質層（電解重合膜）        |
| 10 | 第2の矩形状のホルダー             |
| 11 | 抵抗入り給電端子                |
| 12 | 抵抗                      |
| 13 | 対向電極                    |
| 14 | ブロック型抵抗入り給電端子           |
| 15 | 第3の矩形状のホルダー             |
| 16 | 電解重合溶液                  |
| 17 | 定電流DC電源                 |
| 20 | 給電端子                    |
| 21 | 第4の矩形状のホルダー             |
| 22 | 接触面を有する給電端子             |
| 23 | 電解重合膜（従来）               |
| 24 | 軟質給電端子                  |
| 25 | DC電源                    |

【図2】

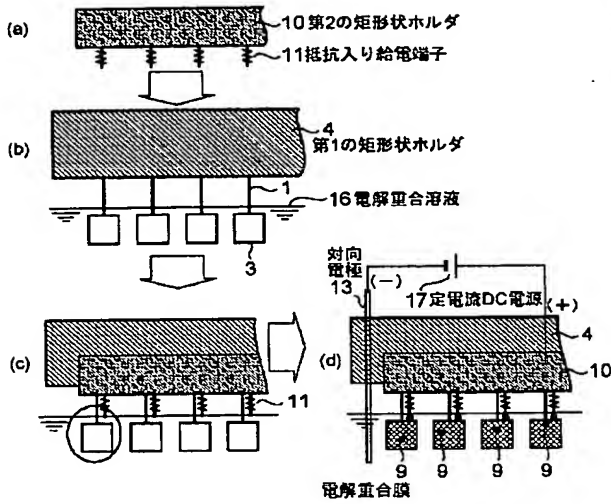


【図3】

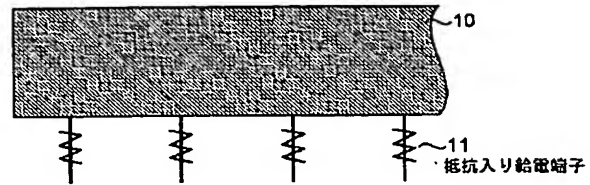




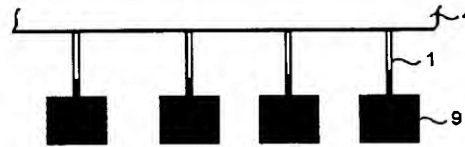
【図1】



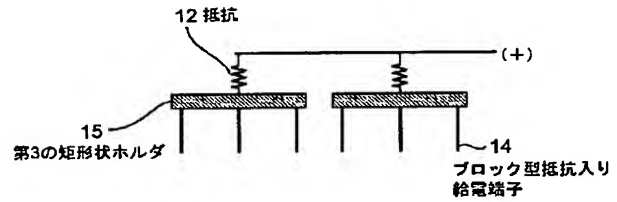
【図4】



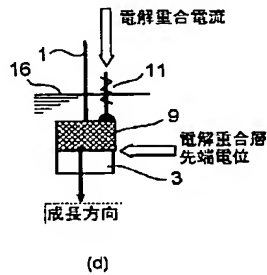
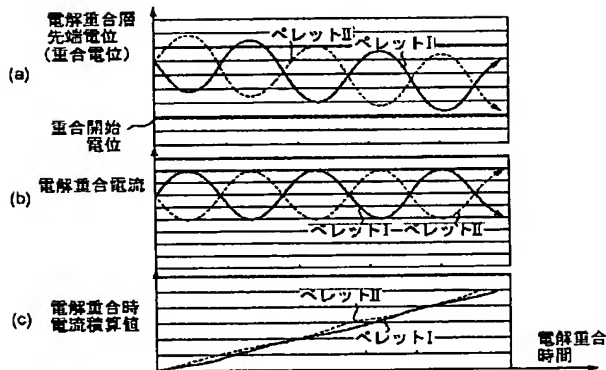
【図6】



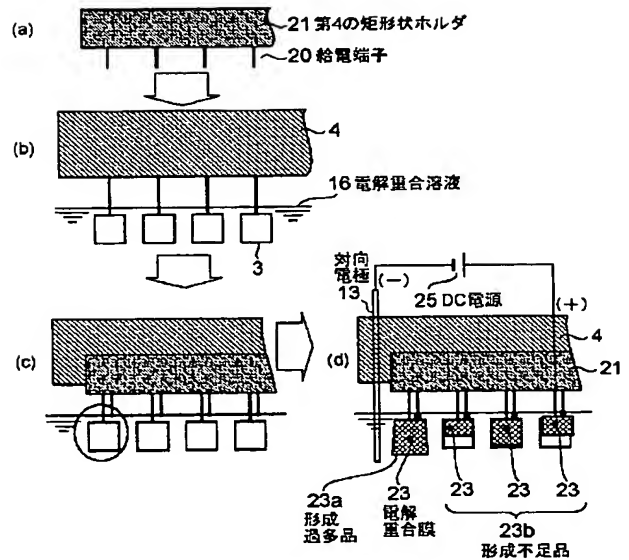
【図7】



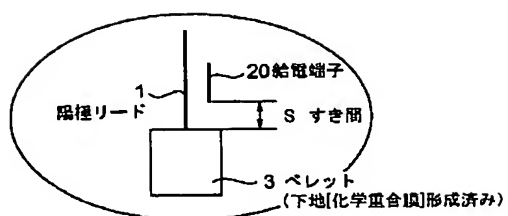
【図5】



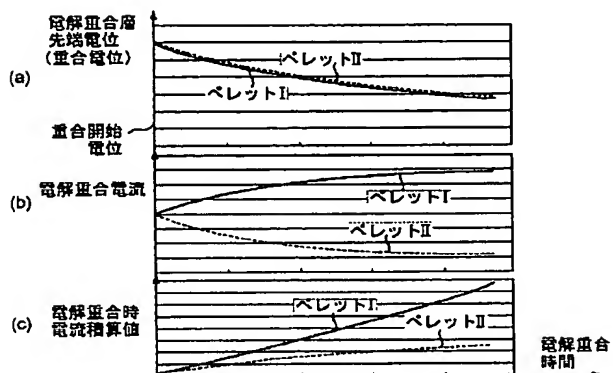
【図8】



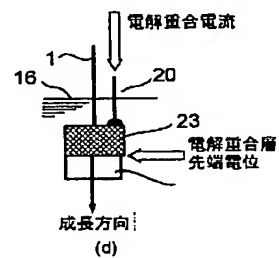
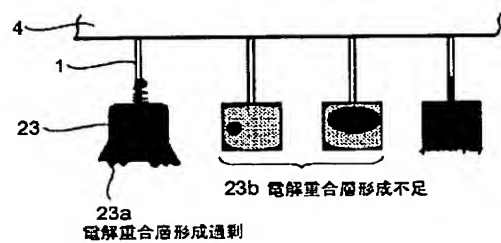
【図9】



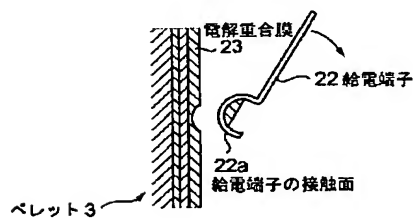
【図 10】



【図 1 1】



【図 12】



【図13】

